Die Dissoziationskonstanten der zweibasischen, strukturisomeren, ungesättigten Säuren $C_7H_{10}O_4$

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

Hans Probst
aus Basel

BASEL
FRIEDRICH REINHARDT, UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI
1909.

Die Dissoziationskonstanten der zweibasischen, strukturisomeren, ungesättigten Säuren $C_7H_{10}O_4$

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

Hans Probst

aus Basel

ACAD. UNIVERSITÄT BASEL

BASEL

FRIEDRICH REINHARDT, UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI

1909.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. Fr. Fichter und Dr. R. Nietzki.

Basel, den 21. Mai 1909.

Prof. A. Hagenbach,
Dekan.

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546713_0003

Einleitung.

Im Jahre 1900 fanden Fichter und Sonneborn,[1]) dass die Vinylessigsäure stärker dissoziiert sei als die ihr isomere, feste Crotonsäure. Da die Vinylessigsäure eine $\beta\gamma$-ungesättigte und die Crotonsäure eine $\alpha\beta$-ungesättigte Säure ist, so widersprach dieses Resultat der von Ostwald[2]) aufgestellten und allgemein angenommenen Regel, dass eine Doppelbindung als negativer Substituent eine um so grössere Erhöhung des Dissoziationskoeffizienten bewirke, je näher sie dem Carboxyl stehe.

Auf Anregung Fichters wurden im hiesigen Laboratorium eine grosse Anzahl strukturisomerer Reihen ungesättigter Monocarbonsäuren dargestellt und gemessen.

Die Resultate dieser Untersuchungen fasst Fichter[3]) folgendermassen zusammen:

«Ausnahmslos zeigen die $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren die höchsten Dissoziationskoeffizienten, die in der Reihe der Pentensäuren mehr als doppelt, in der Reihe der α-Methylpentensäuren dreimal so gross sind als die entsprechenden Zahlen bei den $\alpha\beta$-ungesättigten Säuren. Ausnahmslos beobachtet man, dass die $\alpha\beta$-ungesättigten Säuren nur wenig stärker sind als die entsprechenden gesättigten Säuren; ja die $\alpha\beta$-Pentensäure ist sogar nach unseren Messungen etwas schwächer als die normale Valerian-

[1]) Ber. 32, pag. 2047.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 3, pag. 383.
[3]) Ann. 334, pag. 208.

säure! In allen sonst bekannten Fällen bewirkt der Eintritt eines negativ wirkenden Substituenten an das Kohlenstoffatom einer Säure ein ganz bedeutendes Anwachsen des Dissoziationskoeffizienten.

Aus allen diesen Leitfähigkeitsmessungen lässt sich der Schluss ziehen, dass die $\alpha\beta$-ungesättigten Säuren schwächer sind, als sie es nach den sonstigen Erfahrungen über den negativen Charakter der Doppelbindung und über den Einfluss der α-Substituenten auf die Affinitätskonstanten der Säuren sein sollten. Diese Regel scheint so allgemein zu sein, die höheren Werte der Dissoziationskoeffizienten der $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren gegenüber denjenigen der $\alpha\beta$-ungesättigten Säuren sich so überall zu bestätigen, dass derartige Leitfähigkeitsmessungen sogar diagnostisch verwendbar sind.»

Meine Aufgabe war es nun, zu untersuchen, ob sich aus den Messungen der Dissoziationskoeffizienten an einer Reihe strukturisomerer, ungesättigter, zweibasischer Säuren gleiche oder ähnliche Gesetzmässigkeiten ableiten lassen, wie dies bei den einbasischen, ungesättigten Säuren der Fall war.

Theoretischer Teil.

Das Problem.

Die zahlreichen bisher ausgeführten Messungen der Dissoziationskonstanten zweibasischer, ungesättigter Säuren, von denen eine sehr vollzählige Übersicht in der kleinen Schrift «Beiträge zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Affinitätskonstanten und Konstitution bei zweibasischen organischen Säuren» von Anna Dorn[1]) enthalten ist, lassen hauptsächlich eine Gesetzmässigkeit klar hervortreten: Tritt die Doppelbindung bei einer zweibasischen, ungesättigten Säure zwischen die beiden Carboxyle, so wirkt sie viel stärker, als wenn sie ausserhalb der Carboxyle steht. Der Satz lässt sich sehr gut beweisen an dem klassischen Isomerentrio Itakonsäure, Citrakonsäure, Mesakonsäure.

$$\begin{array}{l} CH_2{=}C{-}COOH \\ \qquad\quad | \\ \qquad CH_2{-}COOH \end{array} \qquad K=0{,}0151^{2})$$

$$\begin{array}{l} CH_3{-}C{-}COOH \\ \qquad\quad \| \\ \qquad CH{-}COOH \end{array} \qquad K=0{,}340^{3})$$

$$\begin{array}{l} CH_3{-}C{-}COOH \\ \qquad\quad \| \\ HOOC{-}C{-}H \end{array} \qquad K=0{,}079^{3})$$

[1]) Diss. Zürich 1905.
[2]) Smith, Zeitschr. f. phys. Chem. 25, pag. 211.
[3]) Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 3, pag. 382.

Bekanntlich hat O s t w a l d aus diesem Beispiel seine Regel abgeleitet, dass die Doppelbindung um so stärker wirke, je näher sie dem Carboxyl stehe, eine Regel, die, wie wir oben gesehen haben, in dieser Allgemeinheit nicht richtig ist.

Das vorliegende Material von Messungen an zweibasischen, ungesättigten Säuren umfasst auch die Hydrierungsprodukte der isomeren Phtalsäuren. Bei diesen Säuren lässt sich zum Teil die von F i c h t e r an den einbasischen, ungesättigten Säuren erkannte Regel anwenden, dass die Doppelbindung in der $\alpha\beta$-Stellung zu einem Carboxyl sehr viel schwächer wirkt als in der $\beta\gamma$-Stellung: aber ganz klar liegen die Verhältnisse noch nicht, wie D o r n in der zitierten Arbeit (S. 61 und 62) ausführt.

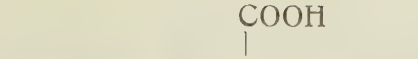
Im Anschluss an die F i c h t e r'sche Regel hatte ich aber ein Problem ins Auge gefasst, das mit Hilfe des bisherigen Materials an Messungen überhaupt noch gar nicht diskutiert werden konnte: Ich wollte nämlich in einer Reihe isomerer, ungesättigter zweibasischer Säuren die Doppelbindung ausserhalb der beiden Carboxyle von C-Atom zu C-Atom verschieben und die Wirkung der Verschiebung aus der Messung der Dissoziationskonstante ableiten.

Als eine verhältnismässig leicht zugängliche Reihe von Isomeren bot sich folgende dar:

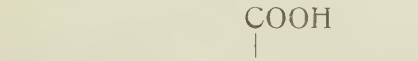
$$CH_2=CH-CH_2-\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-COOH$$ Allylbernsteinsäure[1] Sm. 93°—94°

$$CH_3-CH=CH-\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-COOH$$ Propenylbernsteinsäure Sm. 135°

[1]) Edw. Hjelt, Ber. 16, pag. 333.



Äthylitakonsäure[1])
Sm. 162°—167°



Äthylcitrakonsäure[2])
Sm. 93°—95°

Äthylmesakonsäure[3])
Sm. 174°—175°

Von diesen Säuren sind vier bereits bekannt, nur die Propenylbernsteinsäure war erst darzustellen, zudem sind von Allylbernsteinsäure und Äthylmesakonsäure von W a l d e n[4]) die Dissoziationskonstanten gemessen. Ich habe, entsprechend dem Zweck meiner Untersuchung, die Messung der Äthylcitrakonsäure nicht unternommen, denn sie hätte nichts beitragen können zu dem, was im Rahmen meiner Fragestellung lag.

Die grösste Schwierigkeit bot sich nun bei den Versuchen zur Darstellung der fehlenden Isomeren, der Propenylbernsteinsäure; hierüber handelt das nächste Kapitel.

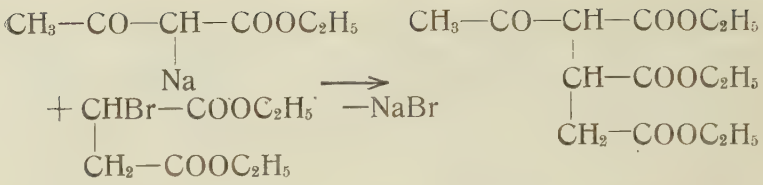
Die Propenylbernsteinsäure.

Die noch unbekannte Propenylbernsteinsäure suchte ich zuerst auf folgendem Wege darzustellen.

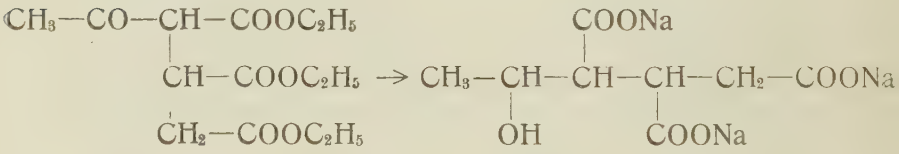
Aus Natracetessigester entsteht durch Reaktion mit Brombernsteinsäureester nach W. O. E m e r y[5]) Acetotricarballylsäureester.

---

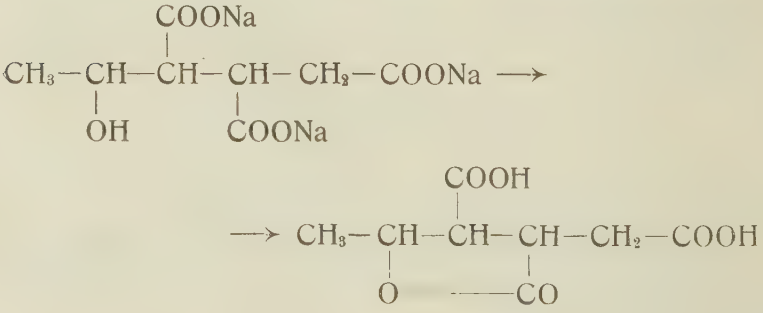
[1]) Fritz Glaser, Ann. 304, pag. 181.
[2]) Derselbe loc. cit. 184.
[3]) Derselbe loc. cit. 187.
[4]) Zeitschr. f. phys. Chem. 8, pag. 459 u. 496.
[5]) Ber. 23, pag. 3757.



Analog der Reduktion des Acetobernsteinsäureesters zu einer zweibasischen Oxysäure[1]) liess sich auch Acetotricarballylsäureester zu einer dreibasischen Oxysäure reduzieren. Der Ester wird bei der Behandlung mit Natriumamalgan in wässrig alkoholischer Lösung reduziert und gleichzeitig verseift unter Bildung des Natriumsalzes der δ-Oxy-γ-Äthyltricarballylsäure oder 4-Pentanol-1,2,3-tricarbonsäure,



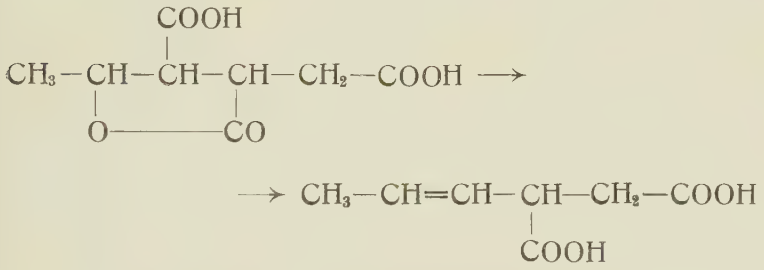
welche in freiem Zustand unter Abspaltung von Wasser



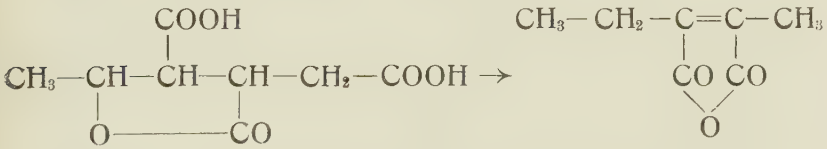
in das Lakton der 4-Pentanol-1,2,3-tricarbonsäure oder die γ-Methylparakonsäure-α-Essigsäure übergeht. Es erschien nun als sehr wahrscheinlich, dass, gleichwie bei

[1]) Fittig u. Spenzer, Ann. 283, pag. 66.

der Destillation der alkylierten Parakonsäuren nach den klassischen Arbeiten von R. Fittig[1]) einbasische, ungesättigte Säuren entstehen, auch das Lakton der 4-Pentanol-1,2,3-tricarbonsäure unter Abspaltung von einem Molekel Kohlendioxyd eine zweibasische, ungesättigte Säure liefern werde, bei welcher sich die Doppelbindung zwischen dem abgespaltenen Carboxyl und dem ursprünglichen Hydroxyl befinde.



Es entstand in der Tat bei der Destillation das Anhydrid einer zweibasischen, ungesättigten Säure; aber es ist nicht das der erwarteten Propenylbernsteinsäure, sondern es vollzieht sich ein Umlagerungsprozess,



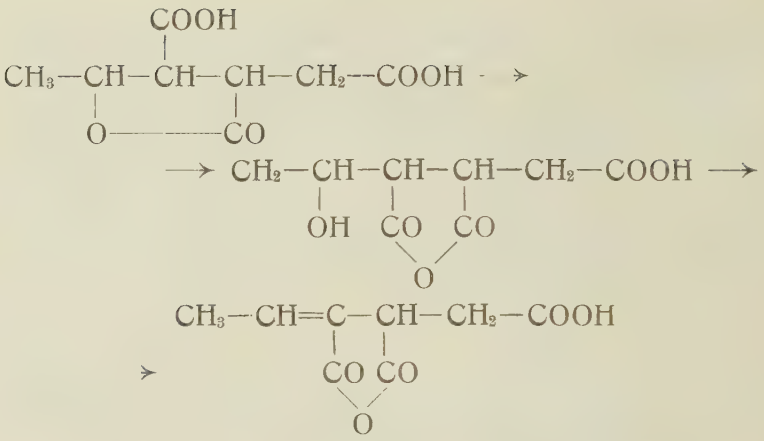
dessen Produkt das Anhydrid der Methyl-Äthyl-Maleïnsäure ist.

Die auf den ersten Blick überraschende Umlagerung ist wohl folgendermassen zu interpretieren:

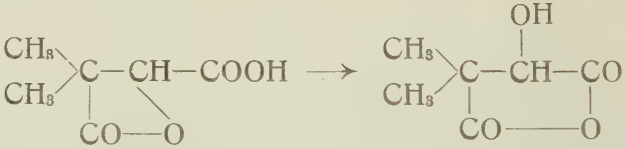
Der Laktonring verwandelt sich unter Abspaltung von Wasser in einen Anhydridring.

---

[1]) Ann. 255, pag. 5 u. ff.

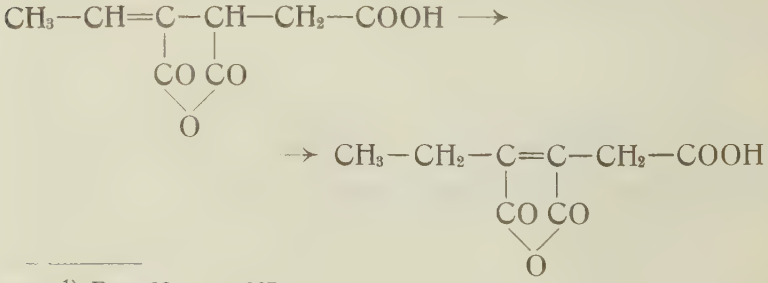


Der Fall ist bis zu einem gewissen Grade vergleichbar der auffallenden, von Fichter und Hirsch[1]) beobachteten, Umlagerung des β-Laktons der as.-Dimethyläpfelsäure in das Anhydrid dieser Säure bei der Destillation.



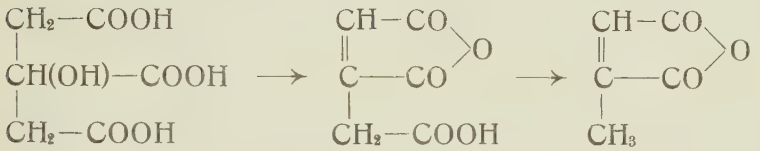
Natürlich erfolgt in jenem Fall die Anhydridbildung ohne Wasserabspaltung, weil das dimethylierte C-Atom keinen Wasserstoff abgeben kann.

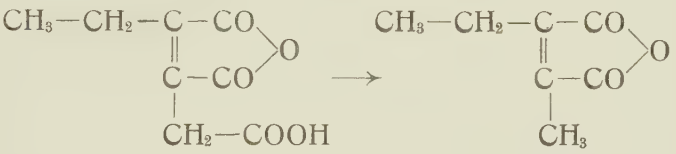
Die obenstehende Strukturformel des Anhydrids einer ungesättigten Säure repräsentiert aber eine unbeständige Atomgruppierung: Die Doppelbindung muss in den Anhydridring wandern, um das Gebilde beständig zu machen.



[1]) Ber. 32, pag. 3270.

Bei der Destillation geht dann noch das endständige Carboxyl verloren: das ist vergleichbar der Bildung von Citrakonsäureanhydrid bei der trockenen Destillation der Citronensäure:

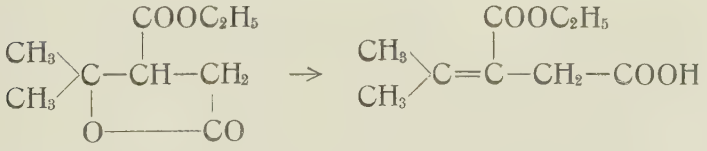




Methyl-Äthyl-Malëinsäureanhydrid ist von Fittig und Parker[1]) dargestellt und untersucht worden. Die von mir erhaltene Substanz deckt sich vollkommen mit ihren Angaben.

Nach diesem ersten Fehlschlag wollte ich durch Anwendung der Reaktion von W. Roser[2]) die Umwandlung des Esters der γ-Methylparakon-α-essigsäure in die Propenylbernsteinsäure bewirken.

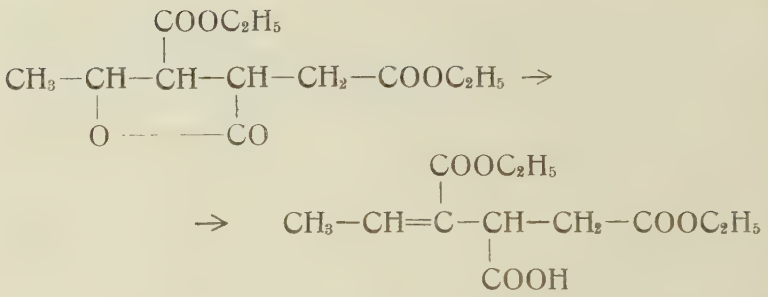
Analog der Umwandlung von Terebinsäureester in Terakonsäure



sollte die Reaktion verlaufen nach

---

[1]) Ann. 267, pag. 214.
[2]) Ann. 220, pag. 254.



und eine dreibasische, ungesättigte Säure entstehen, deren weitere Umwandlung in Propenylbernsteinsäure allerdings noch besondere Massnahmen erfordert hätte.

Aber ich gelangte gar nicht zu der dreibasischen, ungesättigten, etwa als α-Äthylidentricarballylsäure zu bezeichnenden Säure, denn weder die Einwirkung von Natriumaethylat noch das Kochen der γ-Methylparakon-α-essigsäure mit Natronlauge erlaubte irgend eine Veränderung meiner Laktonsäure zu erzielen, die gegen die genannten Reagentien vollkommen beständig erscheint.

Der Satz von D r e y f u s[1]), welcher angibt, dass bei Säuren, in denen eine Hydroxylgruppe in β-Stellung zu einer Carboxylgruppe stehe, das Verhalten bei der Natriumäthylatreaktion gerade wie das Kochen der Säure mit Natronlauge Hand in Hand gehe mit dem Verhalten bei der trockenen Destillation der Säure, hat demnach bei dreibasischen Oxysäuren keine oder nur beschränkte Giltigkeit.

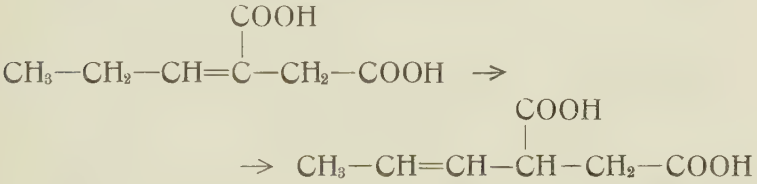
Nach diesen wiederholten Misserfolgen habe ich die Versuche mit der γ-Methylparakon-α-essigsäure aufgegeben und einen andern Weg zur Darstellung der Propenylbernsteinsäure gesucht.

R. F i t t i g[2]) hat gezeigt, dass die substituierten Itakonsäuren beim Kochen mit Natronlauge in eine neue Reihe von Isomeren übergehen, die mit dem Sammel-

[1]) Diss. Basel 1900.
[2]) Ann. 304, pag. 117.

namen der Atikonsäuren belegt werden. In die Klasse der Atikonsäuren gehören zwei Gruppen von Säuren, deren Konstitution prinzipiell verschieden ist: die Phenylatikonsäure ist stereoisomer mit der ihr entsprechenden Phenylitakonsäure, während die alkylierten Atikonsäuren den zugehörigen Itakonsäuren strukturisomer sind und sich von ihnen durch ein Wegwandern der Doppelbindung von den Carboxylen ableiten lassen.

Die Propenylbernsteinsäure musste auf diesem Wege aus der Äthylitakonsäure darzustellen sein.



Nach der von Fittig eingeführten Nomenklatur wäre die Säure dieser Entstehung gemäss als Äthylatikonsäure zu bezeichnen. Ich ziehe es aber vor, ihr den Namen Propenylbernsteinsäure zu geben, denn sie enthält keine Äthylgruppe. Ausser Propenylbernsteinsäure kommt auch noch in Betracht der Name «Isoallylbernsteinsäure» oder «Äthylidenbrenzweinsäure»; Propenylbernsteinsäure scheint aber den Vorzug der Eindeutigkeit und Klarheit zu verdienen.

Die Umlagerung der Äthylitakonsäure in Propenylbernsteinsäure durch Kochen mit Natronlauge ist mir wirklich gelungen. Fittig gibt an, dass die Itakonsäure und die sogenannte β-Methylitakonsäure aus Pyrocinchonsäure (bei der die Doppelbindung wie bei der Itakonsäure am Ende der Kohlenstoffkette steht) sowie die Isopropylitakonsäure nicht umgelagert werden.

Bei der Dimethylitakonsäure oder Terakonsäure, der Isobutylitakonsäure und der Hexylitakonsäure sind im Fittig'schen Laboratorium die Umlagerungen gründ-

lich studiert, und die entsprechenden Atikonsäuren genau untersucht worden: aber auch in andern Fällen, z. B. bei der Normalpropylitakonsäure, konnte die Umlagerung in kleinem Massstab nachgewiesen werden.[1]) Aus allen bisherigen Beobachtungen geht klar hervor, dass die Ausbeute an Atikonsäure bei der Umlagerung der niedrigen Homologen der Itakonsäurereihe sehr gering ist. Dieser auch bei der Äthylitakonsäure vorliegende Übelstand gestaltete meine Untersuchung zu einer recht schwierigen und langwierigen Aufgabe.

Die Trennung der entstandenen Propenylbernsteinsäure von unveränderter Äthylitakonsäure gelingt auf Grund zweier Löslichkeitsunterschiede: Erstens ist Äthylitakonsäure in Wasser schwerer löslich als Propenylbernsteinsäure und scheidet sich also beim Krystallisieren zuerst ab; zweitens ist das Calciumsalz der Propenylbernsteinsäure in heissem Wasser schwerer löslich als dasjenige der Äthylitakonsäure, so dass bei einer Mischung, aus der keine Itakonsäure mehr auskrystallisiert, durch Darstellung der Calciumsalze und Erhitzen der Lösung eine erste Fraktion des Salzes der Propenylbernsteinsäure gefällt wird. Selbstverständlich sind nur oft wiederholte Trennungsoperationen imstande, ein vollkommen reines Material zu liefern, von dem schliesslich eine genügende Menge zur Vornahme der geplanten Messungen vorlag, aber ohne die Möglichkeit weiterer chemischer Versuche, wie die Addition von Brom usw.

Die Dissoziationskonstanten der isomeren Säuren.

Die von mir an der Äthylitakonsäure und an der Propenylbernsteinsäure durchgeführten Messungen der Dissoziationskonstanten geben nun im Verein mit den früheren Messungen von W a l d e n an den isomeren Säuren folgendes Bild:

[1]) Fichter, Ann. 304, pag. 255.

1. $CH_2=CH-CH_2-\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}}H-CH_2-COOH$ K = 0,0109

2. $CH_3-CH=CH-\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}}H-CH_2-COOH$ K = 0,00596

3. $CH_3-CH_2-CH=\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}}-CH_2-COOH$ K = 0,00356

4. $CH_3-CH_2-CH_2-C(-COOH)=CH-COOH$ nicht gemessen

5. $CH_3-CH_2-CH_2-C(-COOH)=C(-H)-COOH$ K = 0,093

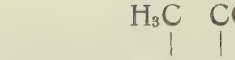
Die drei strukturisomeren Säuren unter 1, 2 und 3 geben also um so grössere Dissoziationskonstanten, je weiter die doppelte Bindung von den Carboxylen entfernt ist.

Dieses Resultat ist in zweierlei Hinsicht höchst auffallend.

Erstens liegen auf ähnlichem Gebiete schon Messungen vor, die etwas anderes hätten erwarten lassen. H. Stobbe[1]) hat durch Kondensation von Ketonen mit Bernsteinsäureester eine Reihe von ungesättigten, zweibasischen Säuren erhalten, die den Fittig'schen Itakonsäuren und Atikonsäuren an die Seite gestellt werden müssen. Einzelne derselben sind auch auf ihr Leitvermögen untersucht worden, und folgende Beispiele sind im Vergleich mit der obigen Serie interessant.

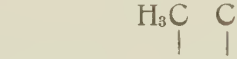
---

[1]) Ann. 321, pag. 83 u. ff.



$K = 0{,}0112$ [1])

γ-Äthyliden-γ-Methylbrenzweinsäure



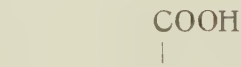
$K = 0{,}015$ [2])

Methyläthylitakonsäure.

Die beiden Säuren unterscheiden sich von den Säuren 2 und 3 obiger Tabelle nur durch den Eintritt einer Methylgruppe; aber trotzdem verlaufen die Dissoziationskonstanten nicht parallel.

Der Eintritt des Methyls in der Methyl-Äthylitakonsäure an das C-Atom, das die doppelte Bindung trägt, kann allerdings die Verhältnisse verschoben haben. Vergleicht man die bisher gemessenen homologen Itakonsäuren

$K = 0{,}0151$ [3])



$K = 0{,}0095$ [4])

$K = 0{,}00356$

$K = 0{,}0140$ [3])

$K = 0{,}0150$ [3])

[1]) Smith, Ann. 321, pag. 107.
[2]) Derselbe Ann. 321, pag. 116. Zeitschr. f. phys. Chem. 25, pag. 212.
[3]) Smith, Zeitschr. f. phys. Chem. 25, pag. 211.
[4]) P. Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. 8, pag. 496.

so sieht man, dass die dialkylierten Itakonsäuren gleich stark sind wie die Itakonsäure selbst, während die monoalkylierten an Stärke mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette verlieren.

Nur ein ausgedehntes Beobachtungsmaterial gibt uns die Möglichkeit, zu entscheiden, ob der von Stobbe oder der von mir beschriebene Fall die Regel bildet.

In zweiter Linie muss zu meiner obigen Zahlenreihe folgendes noch bemerkt werden. Nehmen wir an, dass der Einfluss der Doppelbindung sich auf das ihr zunächst liegende Carboxyl am meisten geltend macht, so wären die drei Säuren 1, 2, 3 etwa den drei von Fichter und Pfister[1]) gemessenen Pentensäuren an die Seite zu stellen: Allein die Dissoziationskonstanten zeigen in den beiden Reihen wieder keinen gleichartigen Verlauf.

	100 k
$CH_2=CH-CH_2-CH(CH_2-COOH)-COOH$	0,0109
$CH_3-CH=CH-CH(CH_2-COOH)-COOH$	0,0059
$CH_3-CH_2-CH=C(CH_2-COOH)-COOH$	0,0035
$CH_2=CH-CH_2-CH_2-COOH$	0,00209
$CH_3-CH=CH-CH_2-COOH$	0,00325
$CH_3-CH_2-CH=CH-COOH$	0,00148

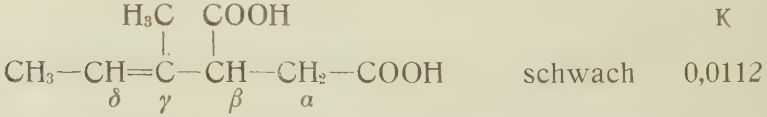
Wie man sieht, nimmt bei den einbasischen Säuren der Einfluss der Doppelbindung in der $\gamma\delta$-Stellung wieder ganz erheblich ab, bei den zweibasischen Säuren aber, gegenüber der $\beta\gamma$-Stellung immer noch zu.

[1]) Ann. 334, pag. 201.

Allgemeine Schlüsse lassen sich aus meinen Messungen einstweilen nicht ziehen. Aber meine Untersuchung beweist, dass das Problem der Abhängigkeit der Stärke der Säuren von der Stellung der doppelten Bindung bei den zweibasischen, ungesättigten Säuren noch viel verwickelter ist, als bei den einbasischen, und dass es einer langen, geduldigen und mühsamen Arbeit bedarf, um Klarheit in die Verhältnisse zu bringen.

Welches der beiden Carboxyle ist bei den zweibasischen, ungesättigten Säuren massgebend?

Am Schluss des vorigen Abschnittes sind Überlegungen gemacht worden unter der Annahme, die Doppelbindung erstrecke ihren Einfluss nur auf das nächstgelegene Carboxyl. Man weiss von den zweibasischen, organischen Säuren, dass sie sich selbst in verdünnter, wässriger Lösung verhalten wie einbasische Säuren. Also kommt überhaupt nur ein Carboxyl in Betracht, und es wäre von grösstem Interesse für alle unsere weiteren Schlussfolgerungen, zu wissen, welches der beiden Carboxyle massgebend ist. So ist der Fall der S t o b b e'schen Säuren ohne weiteres verständlich, wenn nur das endständige Carboxyl wirkt: Wir haben dann eine $\beta\gamma$- und eine $\gamma\delta$-Säure.

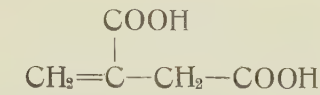


		K
	schwach	0,0112

	stark	0,0150

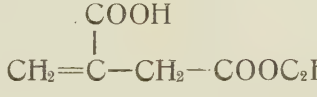
Ich habe diese Frage auf Grund folgender Überlegung zu klären gesucht.

Wenn wir in der Itakonsäure

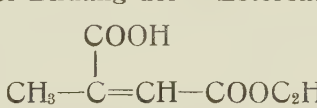


annehmen, die Dissoziation betreffe nur ein Carboxyl, so muss ein erheblicher Unterschied in der Stärke der beiden isomeren Estersäuren bestehen; denn in dem einen Fall wird das unwirksame Carboxyl verestert, also die Säure kaum geschwächt, im andern wird das wirksame Carboxyl verestert, also die Säure erheblich geschwächt.

Was man bisher über Estersäuren weiss, bestätigt in der Tat eine derartige Erwartung wenigstens qualitativ, und zwar wäre demnach anzunehmen, es komme für die Dissoziation hauptsächlich das endständige Carboxyl in Betracht. Denn Anschütz und Drugman[1]) erhielten durch partielle Veresterung der Itakonsäure die α-Itakonestersäure,



indem also das endständige Carboxyl mit Alkohol sofort reagiert hat, weil es eben dissoziiert und reaktionsfähig ist. Die entsprechende β-Estersäure ist von Anschütz und Drugman nicht beschrieben worden. Wohl aber haben Anschütz und seine Mitarbeiter[2]) die analogen Verbindungen der Mesakonsäuren genau studiert und dabei gefunden, dass das endständige Carboxyl direkt verestert wird unter Bildung der α-Estersäure,



während durch Verseifung des neutralen Esters die isomere β-Estersäure entsteht,

[1]) Ber. 30, pag. 2649.
[2]) Ann. 353, pag. 139 u. ff.

$$CH_3-C(COOC_2H_5)=CH-COOH$$

indem auch bei der Verseifung das endständige Carboxäthyl sich als das reaktionsfähigere erwies. Von Rimbach[1]) sind dann auch die Dissoziationskonstanten dieser Estersäuren mit folgendem Ergebnis gemessen worden.

α) $CH_3-C(COOH)=CH-COOCH_3$ K = 0,0353

β) $CH_3-C(COOCH_3)=CH-COOH$ K = 0,051

$CH_3-C(COOH)=CH-COOH$ K = 0,079

α) $CH_3-C(COOH)=CH-COOC_2H_5$ K = 0,0342

β) $CH_3-C(COOC_2H_5)=CH-COOH$ K = 0,0553

In der Tat liegen also die Werte der β-Estersäuren bedeutend höher als die der α-Estersäuren, doch ist der Anstieg der Dissoziationskonstanten von der α-Estersäure zur β-Estersäure gleich gross wie der von β-Estersäure zur Dicarbonsäure.

Ich habe dieselben Messungen mit den Itakonestersäuren durchgeführt.

Die bisher unbekannte β-Itakonestersäure lässt sich durch partielle Verseifung des Itakonsäureesters leicht darstellen. Allein die Reinigung der β-Itakonestersäure stösst auf grosse Schwierigkeit. Der Körper ist flüssig und lässt sich nur im Vakuum destillieren, aber bei dieser Destillation findet eine Umlagerung statt, und man erhält im Destillat mehr oder weniger reichliche Mengen von Mesakon-β-Äthyl-Estersäure vom Schmelzpunkt 68°.

[1]) Ann. 353, pag. 151 u. ff.

Diese Umlagerung erinnert an das Verhalten der von Fichter und Sonneborn untersuchten Vinylessigsäure,[1]) die sich bei der Destillation, namentlich bei Gegenwart von Spuren von Mineralsäure, sehr leicht in die feste Crotonsäure umlagern. In der Tat bilden die beiden Vorgänge eine vollkommen parallele Reihe.

$$\underset{\text{flüssig}}{CH_2{=}CH{-}CH_2{-}COOH} \rightarrow \underset{Sm. = 72^0}{CH_3\ CH{=}CH{-}COOH}$$

$$\underset{\text{flüssig}}{CH_2{=}\overset{\overset{|}{COOC_2H_5}}{C}{-}CH_2{-}COOH} \rightarrow \underset{Sm. = 68^0}{CH_3{-}\overset{\overset{|}{COOC_2H_5}}{C}{=}CH{-}COOH}$$

Auch das Erwärmen mit Säuren erlaubt die Umlagerung in beiden Fällen ganz parallel durchzuführen.

Nachdem ich so die Empfindlichkeit der β-Itakonestersäure erkannt hatte, konnte ich sie leicht in reinem Zustand darstellen unter Vermeidung aller umlagernden Einflüsse, und sie im Vergleich mit der α-Estersäure und der Itakonsäure selbst messen. Das Ergebnis der Messungen war folgendes:

$$\alpha)\ \overset{\overset{|}{COOH}}{CH_2{=}C}{-}CH_2{-}COOC_2H_5 \qquad K = 0{,}00667$$

$$\beta)\ \overset{\overset{|}{COOC_2H_5}}{CH_2{=}C}{-}CH_2{-}COOH \qquad K = 0{,}01103$$

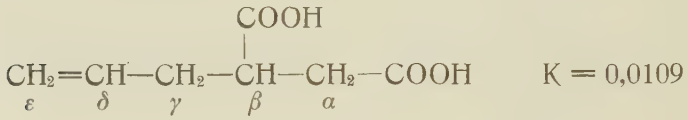
$$\overset{\overset{|}{COOH}}{CH_2{=}C}{-}CH_2{-}COOH \qquad K = 0{,}0151$$

Wieder ist das endständige Carboxyl stärker als das mittelständige und der Sprung von der α-Estersäure zur β-Estersäure und von dieser zur Dicarbonsäure gleich gross. Man kann also nicht behaupten, das endständige Carboxyl komme für die Dissoziation allein in Betracht.

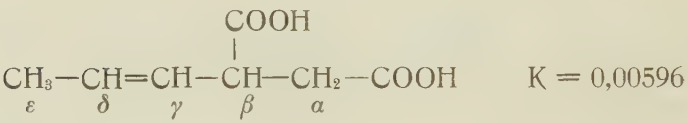
[1]) Ber. 35, pag. 938.

Schlussfolgerungen.

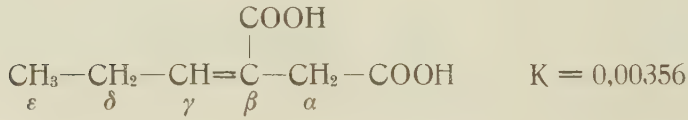
Betrachtet man den Fall der isomeren Säuren $C_7H_{10}O_4$ unter dem oben gewonnenen Gesichtspunkt, dass das endständige Carboxyl für die Dissoziation, wenn auch nicht allein, so doch hauptsächlich massgebend ist, so erscheint die Situation noch verworrener. Denn dann ist nach der Zusammenstellung



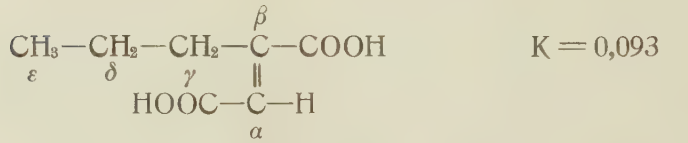
K = 0,0109



K = 0,00596



K = 0,00356



K = 0,093

die $\alpha\beta$-Säure die stärkste, die $\beta\gamma$-Säure die schwächste und dann nimmt die Stärke zu, je mehr die Doppelbindung sich vom Carboxyl entfernt, mit andern Worten, die Regeln sind g e n a u e n t g e g e n g e s e t z t denjenigen, die bei den e i n b a s i s c h e n, ungesättigten Säuren gelten!

Solche Paradoxien bei der Vergleichung zweibasischer und einbasischer ungesättigter Säuren sind nicht selten. F i t t i g[1]) hat gezeigt, dass in den e i n b a s i-

[1]) Ann. 283, pag. 47 u. ff.

schen Säuren beim Kochen mit Natronlauge die Doppelbindung zum Carboxyl hinwandert, aus $\beta\gamma$- in die $\alpha\beta$-Stellung; bei den zweibasischen Säuren vom Itakonsäuretypus verschiebt sie sich aber von den Carboxylen weg, aus der $\alpha\beta$- in die $\beta\gamma$-Stellung (auf das nächste Carboxyl bezogen) z. B.

$$CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-COOH \longrightarrow$$

Hydrosorbinsäure

$$\longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH-COOH$$

$\alpha\beta$-Hexensäure

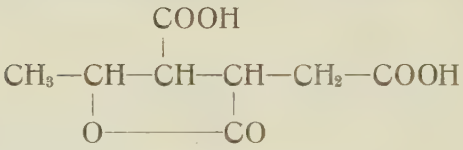
$$CH_3-CH_2-CH=\overset{\overset{COOH}{|}}{C}-CH_2-COOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3-CH=CH-\overset{\overset{COOH}{|}}{CH}-CH_2-COOH$$

Experimenteller Teil.

I.

γ-Methylparakon-α-Essigsäure.



1. Brombernsteinsäureester.

Bernsteinsäure wurde nach der Vorschrift von Volhard[1]) im Hirsch'schen Apparat[2]) bromiert und das entstandene Brombernsteinsäurebromid durch Lösen in absolutem Alkohol in Brombernsteinsäureester übergeführt.

2. α-Acetotricabyllylsäureester.

wurde von W. O. Emery[3]) folgendermassen dargestellt. Er brachte Natracetessigester mit Chlorbernsteinsäureester in Reaktion. Chlorbernsteinsäureester erhielt er durch Erhitzen von Fumarsäure mit Salzsäure und die Fumarsäure ihrerseits stellte er durch Kochen des Monobrombernsteinsäurebromids mit Wasser[4]) dar.

Dieser umständliche Weg wurde von mir in der Weise abgekürzt, dass ich den Natracetessigester direkt

[1]) Ann. 242, pag. 156.
[2]) Chem. Ztg. 1901, pag. 437.
[3]) Ber. 23, pag. 3757.
[4]) Ann. 242, pag. 158.

mit Brombernsteinsäureester reagieren liess. Der erhaltene Ester, ein dickflüssiges Öl, wurde im Vakuum destilliert und hatte den Siedepunkt 189° bei 12 mm Druck. Die alkoholische Lösung des Esters wird von Eisenchlorid schön violett-rot gefärbt.

3. Reduktionsversuche am α-Acetotricarballylsäureester mit Aluminiumamalgam.

Je 12 gr α-Acetotricarballylsäureester wurden in Äther, der mit Wasser gesättigt war, gelöst, mit 10 gr frisch bereitetem Aluminiumamalgam[1]) versetzt und auf dem Wasserbad zu gelindem Sieden erhitzt. Täglich wurde der gebildete Aluminiumhydroxydschlamm abfiltriert, das verbrauchte Wasser erneuert und wiederum 10 gr Amalgam zugesetzt. Auch nach achttägiger Behandlung mit Aluminiumamalgam war die Eisenchloridreaktion nicht verschwunden, und das Reaktionsprodukt hatte nach dem Abdestillieren des Äthers noch denselben Siedepunkt wie der α-Acetotricarballylsäureester.

4. Reduktion des α-Acetotricarballylsäureesters mit Natriumamalgam.

Je 22 gr α-Acetotricarballylsäureester wurden mit 75 gr Alkohol gelöst und bis zur eben beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. In einem Reduktionskolben[2]) wurde zu dieser Lösung sofort das Doppelte der berechneten Menge vierprozentiges Natriumamalgam zugegeben und die Mischung unter gelegentlichem Zusatz von Wasser stehen gelassen. Die Reaktion ist beendet, wenn man am ätherischen Extrakt einer angesäuerten Probe der Reduktionsflüssigkeit mit Eisenchlorid die violette Reaktion des α-Acetotriacarballylsäureesters nicht mehr wahrnehmen kann. Die Reduktion von 22 gr Ester beanspruchte 2—3 Tage. Nach Beendigung der Reaktion

[1]) H. Wislicenus u. Kaufmann, Ber. 28, pag. 1323.
[2]) Fichter, Habilitationsschrift, Basel 1896.

wurde vom Quecksilber abgegossen und die Lösung zur Vertreibung des Alkohols auf dem Wasserbade eingedampft. Nach dem Abkühlen wurde die alkalische Lösung so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis eine Probe mit Kongopapier freie Mineralsäure anzeigte. Die γ-Methylparakon-α-essigsäure wurde durch oft wiederholtes Ausschütteln mit Äther gewonnen. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb eine gelbe syrupartige Masse zurück, die sich im Exsiccator bald in einen weissen, fein krystallinischen Körper verwandelte.

Die Säure wurde aus Äther umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt der durch mehrmaliges Umkrystallisieren erhaltenen reinen Säure liegt bei 175°.

Die γ-Methylparakon-α-essigsäure ist in Wasser, Alkohol und Aceton sehr leicht löslich, schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther, Benzol und Toluol.

Die γ-Methylparakon-α-essigsäure titriert sich in der Kälte als zweibasische und in der Hitze als dreibasische Säure.

Analyse und Titration ergaben folgende Resultate:

I. 0,1996 gr Säure ergaben 0,3481 gr CO_2 und 0,0875 gr H_2O.

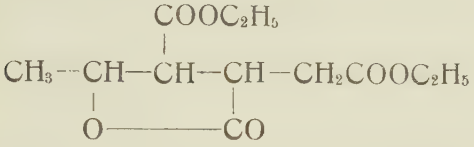
II. 0,1703 gr Säure ergaben 0,2965 gr CO_2 und 0,0745 gr H_2O.

Berechnet für $C_8H_{10}O_6$:	Gefunden	I.	II.
C 47,52%		47,56%	47,48%
H 4,95%		4,90%	4,89%

Titration: 0,1610 gr γ-Methylparakon-α-essigsäure brauchten in der Kälte 15,97 cm^3 $^1/_{10}$ N.-Natronlauge zur Neutralisation; hierauf wurde die Lösung mit weiteren 15,97 cm^3 $^1/_{10}$ N.-Natronlauge eine Viertelstunde lang gekocht und sodann mit $^1/_{10}$ N.-Salzsäure zurücktitriert, wozu gerade 8 cm^3 nötig waren.

Verbrauch an $^1/_{10}$ NaOH	
Berechnet für $C_8H_{10}O_6$:	Gefunden:
kalt 15,94 cm^3	15,97 cm^3
heiss 23,91 „	23,94 „

5. **Diäthylester der γ-Methylparakon-α-Essigsäure.**



Je 15 gr γ-Methylparakon-α-essigsäure wurden in überschüssigem absoluten Alkohol gelöst, mit drei Kubikcentimeter konzentrierter Schwefelsäure versetzt und acht Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Ester in kaltes Wasser gegossen und zur Entfernung der nicht in Ester übergegangenen Säure mit Sodalösung gewaschen, mit etwas Äther aufgenommen und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Äthers erhaltene Ester wurde zur Reinigung im Vakuum destilliert und zeigte den Siedepunkt 198° bei 13 mm Druck.

Analysen:

I. 0,2741 gr Ester gaben 0,5601 gr CO_2 u. 0,1582 gr H_2O
II. 0,2349 gr Ester gaben 0,4806 gr CO_2 u. 0,1471 gr H_2O

Berechnet für $C_{12}H_{18}O_6$:	Gefunden I.	II.
C 55,81%	55,73%	55,80%
H 6,97%	6,45%	7,00%

6. **Kochen der γ-Methylparakon-α-Essigsäure mit Natronlauge.**

2 gr γ-Methylparakon-α-essigsäure wurden mit 14 gr Natriumhydroxyd (entsprechend 60 Äquivalenten) in zehnprozentiger wässriger Lösung vierundzwanzig Stunden lang im Kupferkolben am Rückflusskühler erhitzt. Die erkaltete Reaktionsflüssigkeit wurde unter Kühlung angesäuert bis zur Blaufärbung von Kongopapier und mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieben 2 gr unveränderte γ-Methyl-parakon-α-essigsäure vom Schmelzpunkt 175° zurück.

7. **Behandlung des Esters der γ-Methylparakon-α-Essigsäure mit Natriumäthylat (nach Roser)[1]).**

0,46 gr Natrium wurden im elffachen Gewicht ganz absoluten Alkohols gelöst. Der erkalteten Natriumäthylatlösung wurden 5,2 gr Laktonsäureester zugesetzt und das Gemisch während vier Stunden auf dem Wasserbad, aufs sorgfältigste vor Feuchtigkeit geschützt, am Rückflusskühler gekocht. Die Flüssigkeit wurde zuerst gelb, dann braun, ohne einen Niederschlag abzuscheiden. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Alkohol abgedampft und der Rückstand eine halbe Stunde auf dem Wasserbad mit verdünnter Natronlauge erhitzt. Die alkalische Lösung wurde abgekühlt, angesäuert bis zur Bläuung von Kongopapier und mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieben 4,0 gr einer syrupartigen Masse zurück, die nach und nach in die weissen Kryställchen der γ-Methylparakon-α-essigsäure überging.

8. **Destillation der γ-Methyl-α-Essigsäure.**

Ungefähr 25 gr γ-Methylparakon-α-essigsäure wurden in Portionen von je vier bis fünf Gramm aus einem kleinen Fraktionierkolben langsam destilliert. Die Säure schmilzt, die Masse beginnt zu schäumen, indem Kohlendioxyd entweicht und schliesslich destilliert ein schwach gelblich-grün gefärbtes, öliges Produkt über. Im Kölbchen blieb nur eine geringe Masse eines braun-schwarzen Harzes zurück. Das erhaltene Öl wurde der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Die mit Wasserdampf nicht flüchtige Substanz erwies sich als γ-Methylparakon-α-essigsäure. Im Destillat hatte sich ein schweres Öl abgesetzt, welches in heissem Wasser leicht löslich war und sich beim Abkühlen wieder ausschied. Die gesamten Destillate wurden in heissem Wasser wieder gelöst, diese Lösung in zwei Teile geteilt und die eine Hälfte ins Calciumsalz, die andere ins Bariumsalz übergeführt. Barium-

[1]) Ann. 220, pag. 254.

und Calciumsalz krystallisierten in kleinen, silberglänzenden Blättchen und sind in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem.

Bei den Analysen erwiesen sich die Salze als identisch mit dem von Fittig und Parker[1]) beschriebenen methyl-äthyl-malëinsauren Barium, resp. Calcium. Die Eigenschaften der von mir dargestellten Salze stimmen mit den Angaben dieser Autoren über Krystallform, Wassergehalt und Löslichkeitsverhältnisse vollkommen überein.

Analysen: 0,2325 gr des lufttrockenen Bariumsalzes verloren bei 150° 0,0133 gr H_2O und gaben 0,1740 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_7H_8O_4Ba.H_2O$:	Gefunden:
H_2O: 5,78%	5,72%
Berechnet für $C_7H_8O_4Ba$:	Gefunden:
Ba: 46,76%	46,72%

0,2131 gr des lufttrockenen Calciumsalzes verloren bei 150° 0,017 gr H_2O und gaben 0,1354 gr $CaSO_4$.

Berechnet für $C_7H_8O_4Ca.H_2O$:	Gefunden:
H_2O: 8,41%	8,35%
Berechnet für $C_7H_8O_4Ca$:	Gefunden:
Ca: 20,41%	20,42%

Die Lösungen der Salze wurden angesäuert und schieden das schwer lösliche Öl wieder ab. Dieses wurde vom Wasser durch Extrahieren mit Äther getrennt, die ätherische Lösung mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand hatte, bei gewöhnlichem Druck destilliert, den Siedepunkt 237° (Thermometer im Dampf) und stimmt genau mit dem von Bischoff[2]) für das Methyl-äthyl-Malëinsäureanhydrid gefundenen überein.

---

[1]) Ann. 267, pag. 214 u. ff.
[2]) Ber. 23, pag. 3423.

II.
Darstellung und Messung der Äthyl-Itakonsäure.

9. Äthylparakonsäure und Äthylitakonsäure.

Um die Äthylitakonsäure zu erhalten, musste zuerst Äthylparakonsäure dargestellt werden. Dies geschah durch Aufeinanderwirken von bernsteinsaurem Natrium und Propionaldehyd bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid nach den Angaben von Alfred Delisle.[1] Eine wesentliche Vereinfachung der Darstellungsmethode wurde, ohne die Ausbeute zu beeinträchtigen, dadurch erzielt, dass die Kondensation nicht, wie Delisle vorschreibt, in zugeschmolzenen Röhren, sondern in kleinen Rundkolben an langen Rückflusskühlern in einem Paraffinbad von 110°—120° vorgenommen wurde. Nach beendigter Reaktion wurde der Inhalt der Kölbchen mit heissem Wasser aufgenommen und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde mit Salzsäure angesäuert, mit Äther extrahiert, und der Äther abdestilliert. Es hinterblieb eine braune Masse, in der sich ein Gemisch von Essigsäure, Bernsteinsäure und Äthylparakonsäure befand. Die Essigsäure wurde auf dem Wasserbad abgedampft und die Äthylparakonsäure durch Auflösen in Chloroform von der Bernsteinsäure getrennt. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms blieb eine braune, krystallisierte Masse von roher Äthylparakonsäure zurück.

Diese rohe Säure kann nach Fritz Glaser[2] direkt verestert und der Ester durch Destillation gereinigt werden. Der Ester hatte bei der Destillation im Vakuum den Siedepunkt 174° bei 15 mm Druck.

Die Darstellung der Äthylitakonsäure wurde genau

[1] Ann. 255, pag. 56.
[2] Ann. 304, pag. 178.

nach der Vorschrift Glaser's[1]) ausgeführt durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Äthylparakonsäureester. Die erhaltene Säure wurde aus Wasser umkrystallisiert und schmolz zwischen 163° und 167°. Es wurden im ganzen 52 gr Äthylitakonsäure dargestellt.

10. Messung des Dissoziationskoeffizienten der Äthyl-Itakonsäure.

Die Messungen wurden nach der Methode von Kohlrausch[2]) bei einer Temperatur von 25° mit einem Wasser von der Leitfähigkeit $\varkappa = 0{,}0000035$ ausgeführt. Als Messapparat diente die, mit Telephon versehene, Kohlrausch'sche Walzenbrücke.

In der folgenden Tabelle bedeutet:

v das Volumen, auf das eine Normallösung der Säure zur Messung verdünnt wurde;

$\varkappa$ die Leitfähigkeit;

Λ das Äquivalentleitvermögen;

$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ den Dissoziationsgrad.

Das Äquivalentleitvermögen Λ_∞ bei unendlicher Verdünnung kann nach einer von Ostwald[3]) gefundenen Regel nach der Anzahl der Atome geschätzt werden.

Dasselbe beträgt bei 25°:

für Säuren mit 18 Atomen $\Lambda_\infty = 378$

für Säuren mit 22 Atomen $\Lambda_\infty = 376$

für Säuren mit 25 Atomen $\Lambda_\infty = 375$

Für die Äthylitakonsäure mit 21 Atomen konnte ohne Einfluss auf die Genauigkeit $\Lambda_\infty = 376$ angenommen werden.

[1]) Ann. 304, pag. 178.

[2]) Vgl. Kohlrausch u. Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte.

[3]) Ostwald-Luther, Hand- und Hülfsbuch f. physiko-chemische Messungen.

k den Dissoziationskoeffizienten oder die Dissoziationskonstante;

K den wahrscheinlichsten, mit 100 multiplizierten Wert für k[1]).

Äthyl-Itakonsäure.

v	$\varkappa$	Λ	α	100 k
16	0,000558	8,92	0,0237	0,003533
32	0,000392	12,55	0,0334	0,003581
64	0,000274	17,54	0,0467	0,003562
128	0,000186	23,88	0,0633	0,00334
256	0,000128	32,76	0,0872	0,00325
512	0,000086	44,03	0,1170	0,00302
1024	0,000056	57,34	0,1521	0,00266

$K^1 = 0{,}00356$

Da die zur Messung verwandte Säure aufs sorgfältigste gereinigt worden ist, so darf die starke Abnahme der Konstantenwerte mit zunehmender Verdünnung nicht in der Unreinheit des Präparates gesucht werden. Diese Erscheinung wird bei der Itakonsäure sowohl, als auch bei ihren Abkömmlingen regelmässig beobachtet und ist wahrscheinlich auf beginnende Laktonbildung zurückzuführen.[2])

Bei Leitfähigkeitsmessungen an Hydrophtalsäuren fand Anna Dorn[3]), dass die Unregelmässigkeit in den Werten der Dissoziationskoeffizienten vermieden werden kann durch Anwendung unplatinierter, blanker Elektroden. In der Hoffnung, durch dieses einfache Mittel auch die K-Werte der Äthylitakonsäure wirklich konstant zu erhalten, wurde eine zweite Messung mit glatten Elektroden vorgenommen.

---

[1]) Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 3, pag. 174.
[2]) Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. 8, pag. 496.
[3]) loc. cit., pag. 38.

v	$\varkappa$	Λ	α	100 k
16	0,000562	8,99	0,02390	0,00359
32	0,000394	12,61	0,03351	0,00362
64	0,000274	17,53	0,04662	0,00355
128	0,000191	24,48	0,06515	0,00354
256	0,000129	33,02	0,08782	0,00330
512	0,000088	44,54	0,1184	0,00308
1024	0,000058	59,18	0,1574	0,00285

$K^{II} = 0{,}00358$

Auch hier nimmt trotz der Anwendung blanker Elektroden der Wert der Konstanten mit steigender Verdünnung regelmässig ab. Eine dritte Messung, die mit frisch-platinierten Elektroden ausgeführt wurde, zeigt uns dasselbe Bild.

v	$\varkappa$	Λ	α	100 k
16	0,000555	8,88	0,0236	0,00357
32	0,000390	12,49	0,0332	0,00356
64	0,000274	17,56	0,0467	0,00356
128	0,000186	23,85	0,0637	0,00331
256	0,000128	32,69	0,0870	0,00324
512	0,000087	44,64	0,1187	0,00310
1024	0,000058	58,85	0,1565	0,00283

$K^{III} = 0{,}00356$

Mittlerer Wert aus K^{I}, K^{II} und $K^{III} = 0{,}00356$

III.

Darstellung und Messung der Propenylbernsteinsäure.

11. Umlagerung der Äthyl-Itakonsäure beim Kochen mit Natronlauge.

Ganz reine Äthylitakonsäure wurde in Portionen von 10 gr mit dem Zehnfachen der zur Neutralisation erforderlichen Menge Natriumhydroxyds in zwanzigprozentiger

Lösung dreissig Stunden im Kupferkolben am Rückflusskühler gekocht. Die erkaltete Flüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Dabei schied sich je nach der Konzentration eine kleinere oder grössere Menge unveränderter Äthylitakonsäure aus. Diese wurde nicht abfiltriert, sondern das Ganze direkt mit Äther ausgeschüttelt, bis die Auszüge keinen Rückstand mehr hinterliessen. Die gesamten schliesslich im Vakuum getrockneten Ätherextrakte hatten immer fast genau das Gewicht der angewandten Säure; das wurde hauptsächlich kontrolliert wegen der grossen Leichtlöslichkeit der Aticonsäuren in Wasser, die ihre quantitative Extraktion erschwert. Das Produkt, das aus einem Gemenge von Äthylitakonsäure und Propenylbernsteinsäure besteht, wurde in der erforderlichen Menge heissen Wassers gelöst. Beim Erkalten krystallisierten etwa 5 gr der angewandten Äthylitakonsäure aus; diese erste Fraktion ist rein und zeigt den Schmelzpunkt 164°—167°, sie kann sofort für eine neue Operation verwendet werden. Da sich nach Fittig[1]) die Atikonsäuren bei längerem Erhitzen mit Wasser mehr oder weniger zersetzen, so wurde das Filtrat nicht einfach eingedampft, sondern wieder mit Äther extrahiert, und die im Vakuum getrockneten Ätherauszüge nochmals in der erforderlichen Menge siedenden Wassers gelöst. Beim Erkalten gewinnt man eine zweite Krystallisation von beinahe reiner, unveränderter Äthylitakonsäure, die mit der ersten vereinigt, durchschnittlich 85% der zum Versuche angewandten Säuremenge beträgt. Die Mutterlauge enthält jetzt vorwiegend Propenylbernsteinsäure, die aber in diesem unreinen Zustand nicht mehr krystallisiert und zur weitern Reinigung durch sorgfältiges Neutralisieren mit Calciumcarbonat ins Kalksalz verwandelt wurde. Beim Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbad schied sich ein schwerlösliches Calciumsalz aus. Das Filtrat davon gab bei weiterem Eindampfen immer weitere Fällungen

[1]) Ann. 304, pag. 132.

schwerlöslichen Salzes. Ein leichtlösliches Salz war nicht vorhanden, also Äthylmesakonsäure in nachweisbaren Mengen nicht entstanden.

Nach verschiedenen Versuchen hat sich folgendes Verfahren am besten bewährt. Die gesamten Salzportionen, ausgenommen die letzte, wurden mit Salzsäure angesäuert, mit Äther ausgezogen, und die Ätherrückstände im Vakuum getrocknet. Das erhaltene Produkt wurde viele Male abwechslungsweise aus Benzol und aus Wasser umkrystallisiert. Die Filtrate dieser Krystallisationen wurden im Vakuum verdunstet, und die dabei ausgeschiedenen Portionen unreiner Propenylbernsteinsäure, deren Schmelzpunkte zwischen 105° und 132° lagen, auf dem gleichen Wege durch Verwandeln ins Kalksalz weiter gereinigt.

Die letzte Fraktion beim Umkrystallisieren des Kalksalzes wurde allein verarbeitet. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb eine krystallinische Masse zurück, welche nach dem Trocknen bei 159°—168° schmolz. Sie enthielt beinahe reine Äthylitakonsäure.

Die reine Propenylbernsteinsäure schmilzt konstant bei 135°. Sie bildet im Gegensatz zu Äthylitakonsäure, welche in kleinen, weissen, farnkrautähnlich verwachsenen Gebilden krystallisiert, verhältnismässig grosse, fast wasserhelle Krystalle von prismatischer Struktur. Sie ist in kaltem und warmem Wasser viel leichter löslich als die Äthylitakonsäure, ebenso in Äther und Benzol. Auch in Chloroform, Toluol und Xylol löst sie sich beim Erwärmen leicht auf und krystallisiert beim Erkalten wieder aus. Im Petroläther ist sie unlöslich.

Analyse:

I. 0,1660 gr Säure gaben 0,3231 gr CO_2 u. 0,0935 gr H_2O
II. 0,1554 gr Säure gaben 0,3027 gr CO_2 u. 0,0895 gr H_2O

Berechnet für $C_7H_{10}O_4$:	Gefunden: I.	II.
C 53,16%	53,08%	53,12%
H 6,33%	6,23%	6,44%

Titration: 0,1636 gr Propenylbernsteinsäure brauchten zur Neutralisation 20,61 cm^3 $^1/_{10}$ Normal Barytwasser.

$$\text{Verbrauch an } {}^1/_{10}\text{ N.-}\frac{Ba(OH)_2}{2}.$$

Berechnet für $C_7H_{10}O_4$:	Gefunden:
20,70 cm^3	20,61 cm^3

Ein Versuch, durch Kochen von Parakonsäureester mit Natronlauge direkt zur Propenylbernsteinsäure zu gelangen, verlief resultatlos.

12. Messung des Dissoziationskoeffizienten der Propenylbernsteinsäure.

Die Messung wurde nach der Methode von Kohlrausch ausgeführt. $\Lambda_\infty = 376$ (vgl. pag. 33), $t = 25^0$.

v	$\varkappa$	Λ	α	100 k
16	0,000717	11,47	0,03053	0,00599
32	0,000501	16,02	0,04263	0,00592
64	0,000352	22,53	0,05997	0,00598
128	0,000241	30,85	0,08205	0,00574
256	0,000166	42,38	0,11268	0,00558
512	0,000144	57,31	0,1524	0,00535
1024	0,000072	74,55	0,1982	0,00477

$K = 0{,}00596$

Auch hier liegt der Grund der Abnahme der Dissoziationskoeffizienten mit zunehmender Verdünnung wahrscheinlich in der Einwirkung von Säurewasserstoffionen auf nicht dissoziierte Molekel.

13. Propenylbernsteinsaures Calcium.

0,8 gr Propenylbernsteinsäure wurden in wässriger Lösung in der Kälte mit aufgeschlämmtem Calciumcarbonat versetzt bis zur neutralen Reaktion, und die Lösung abfiltriert. Beim Eindampfen auf dem Wasserbad beginnt sich das Salz krystallinisch abzuscheiden, und die

heiss davon abfiltrierte Lösung gibt beim Erkalten keine weiteren Krystalle. Das Salz ist also in der Wärme weniger löslich als in der Kälte.

Das propenylbernsteinsaure Calcium krystallisiert im Gegensatz zum äthylitakonsauren Calcium, das sich mit einem Molekel Krystallwasser abscheidet, ohne Krystallwasser und ist in heissem wie in kaltem Wasser schwerer löslich als das entsprechende Salz der Äthylitakonsäure.

Analyse: 0,1950 gr des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1344 gr $CaSO_4$.

Berechnet für $C_7H_8O_4Ca$:	Gefunden:
Ca = 20,40 %	20,31 %

IV.

Darstellung und Messung der Itakon-Äthyl-Estersäuren.

Die Darstellung von Estersäuren haben Anschütz und Drugman[1]) studiert.

14. Itakon-α-Äthyl-Estersäure.

wurde genau nach obigen Angaben dargestellt.

Die erhaltene Estersäure hatte bei 13 mm Druck den Siedepunkt 158°. Das beim Abkühlen festgewordene Reaktionsprodukt schmolz, zweimal aus Petroläther umkrystallisiert, konstant bei 57°. Der von Drugman angegebene Schmelzpunkt von 45° ist somit unrichtig.

Die Estersäure gab beim Verseifen mit Barytwasser Itakonsäure.

Analyse: 0,1774 gr Säure gaben 0,3462 gr CO_2 und 0,1000 gr H_2O.

---

[1]) Ber. 30, pag. 2049. Da jedoch an dieser Stelle gerade über Itakonestersäuren nicht sehr ausführlich berichtet wurde, so wurden genauere Angaben in der Dissertation von Drugman, Bonn 1898, gesucht.

Berechnet für $C_7H_{10}O_4$	Gefunden:
C 53,16%	53,22%
H 6,33%	6,31%

Titration: 0,1216 gr Säure brauchten zur Neutralisation 8,26 cm³ $^1/_{10}$ Normal-Barytwasser.

$$\text{Verbrauch an } ^1/_{10}\text{ N.-}\frac{Ba(OH)_2}{2}.$$

Berechnet für $C_7H_{10}O_4$:	Gefunden:
7,63 cm³	8,26 cm³

Dieses unbefriedigende Resultat ist auf beginnende Verseifung zurückzuführen und kann vermieden werden, wenn man die Titration bei 0° ausführt. 0,2815 gr Estersäure brauchten zur Neutralisation 17,78 cm³ $^1/_{10}$ Normal-Barytwasser.

$$\text{Verbrauch an } ^1/_{10}\text{ N.-}\frac{Ba(OH)_2}{2}.$$

Berechnet für $C_7H_{10}O_4$:	Gefunden:
17,81 cm³	17,78 cm³

15. **Messung des Dissoziationskoeffizienten der Itakon-α-Äthyl-Estersäure.**

$$\Lambda_\infty = 376 \quad t = 25^0$$

v	x	Λ	α	100 k
16	0,0007496	12,00	0,03191	0,00657
32	0,0005343	17,09	0,04547	0,00675
64	0,0003716	23,78	0,06318	0,00664
128	0,0002603	33,32	0,08850	0,00671
256	0,0001796	45,99	0,12215	0,00662
512	0,0001224	62,65	0,16644	0,00645
1024	0,0000803	82,85	0,21841	0,00661

$$K = 0{,}00667$$

16. **Itakon-β-Äthyl-Estersäure.**

Da die Angaben Drugmans nicht sehr zuverlässig sind, so wandte ich für die Darstellung der Itakon-β-Äthyl-

Estersäure eine ähnliche Methode an, wie Shields[1]) für die partielle Verseifung des Fumarsäureesters beschrieben hat. 17,5 gr Kaliumhydroxyd wurden in einem halben Liter absoluten Alkohols gelöst und nach und nach zu einer Lösung von 50 gr Itakonsäurediäthylester in 150 cm^3 absoluten Alkohols zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde in der Schüttelmaschine fortwährend heftig bewegt und nach etwa zweieinhalb Stunden noch zwanzig Minuten am Rückflusskühler im Wasserbad erhitzt, dann der überschüssige Alkohol abdestilliert. Um den unverseiften, neutralen Ester zurückzugewinnen, wurde mit Wasser aufgenommen, mit Soda alkalisch gemacht und mit Äther ausgezogen. Die wässrige Lösung wurde hierauf mit Schwefelsäure angesäuert, wiederum mit Äther extrahiert, und der Ätherrückstand im Vakuum destilliert. Die Temperatur stieg rasch bis zu 150°, alsdann ging zwischen 150° und 180° eine farblose Flüssigkeit über; diese ist jedoch nicht einheitlicher Natur, sondern ein Gemisch zweier Substanzen, von denen die eine fest, die andere flüssig ist. Der feste Körper schied sich schon bei mässigem Abkühlen in schönen, weissen, nadelförmigen Krystallen aus und wurde abgesaugt (s. später). Die Flüssigkeit wurde von neuem im Vakuum destilliert. Schon jetzt konnten deutlich zwei Fraktionen unterschieden werden: eine kleinere zwischen 155° und 165° und eine grössere von 165° bis 178°. In der ersten schieden sich ungefähr drei Viertel, in der zweiten ein Achtel der krystallisierten Substanz aus; diese wurde wiederum abgesaugt. Die Flüssigkeit wurde wieder der fraktionierten Destillation unterworfen, und dieses Verfahren so lange wiederholt, bis sich zuletzt bei 172°—174° und 12 mm Druck eine flüssige Substanz ergab, aus der sich auch bei sehr starkem Abkühlen mit Kohlendioxydschnee und Aceton nichts mehr abschied.

Die Flüssigkeit wurde im Vakuum getrocknet. Beim Verseifen mit Barytwasser gab sie Itakonsäure.

---

[1]) Journal of chem. soc. 59, pag. 738.

Analyse: 0,1932 gr der Substanz ergaben 0,3753 gr CO_2 und 0,1143 gr H_2O.

Berechnet für. $C_7H_{10}O_4$:	Gefunden:
C 53,16%	52,98%
H 6,33%	6,61%

Titration: 0,1910 gr Säure brauchten zur Neutralisation 11,22 cm^3 $^1/_{10}$ Normal-Barytwasser.

$$\text{Verbrauch an } {}^1/_{10}\text{ N.-}\frac{Ba(OH)_2}{2}.$$

Berechnet für $C_7H_{10}O_4$:	Gefunden:
12,08 cm^3	11,22 cm^3

Eine zweite Titration wurde bei 0° ausgeführt und ergab kein besseres Resultat.

0,9216 gr Säure brauchten zur Neutralisation 17,48 cm^3 $^1/_{10}$ Normal-Barytwasser.

$$\text{Verbrauch an } {}^1/_{10}\text{ N.-}\frac{Ba(OH)_2}{2}.$$

Berechnet für $C_7H_{10}O_4$:	Gefunden:
18,45 cm^3	

Die abgesaugten Portionen des festen Körpers wurden vereinigt und zweimal aus Petroläther umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt der reinen Krystalle war 68° und stimmt mit demjenigen überein, welchen Anschütz und Sieplein[1]) bei der Mesakon-β-Äthylestersäure konstatierten. 1 gr der bei 68° schmelzenden Substanz wurde mit Barytwasser verseift und hatte nach dem Trocknen und Umkrystallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt 201°. Dies ist der Schmelzpunkt der Mesakonsäure.

Auch Drugman erhielt das Gemisch der zwei Estersäuren und schied die Mesakonestersäure durch Ausfrieren ab. Die Flüssigkeit nahm er ohne weiteres als reine Itakon-β-Äthylestersäure an, ohne irgendwelche Reinigungsversuche damit vorzunehmen.

---

[1]) Ann. 353, pag. 140.

17. **Messung des Dissoziationskoeffizienten der Itakon-β-Äthyl-Estersäure.**

$\Lambda_\infty = 376$ $t = 25^0$

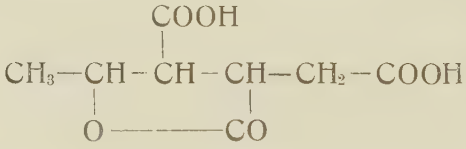
v	$\varkappa$	Λ	α	100 k
16	0,000977	15,63	0,0415	0,01123
32	0,000682	21,81	0,0580	0,01116
64	0,000467	29,86	0,0794	0,01070
128	0,000314	40,14	0,1068	0,00998
256	0,000210	53,76	0,1430	0,00932
512	0,000138	70,45	0,1874	0,00844
1024	0,000086	87,65	0,2331	0,00692

K = 0,01103

Zusammenstellung der Resultate.

1. Auf Grund meiner Messungen an den zweibasischen, ungesättigten strukturisomeren Säuren können noch keine allgemeinen Regeln über den Einfluss der doppelten Bindung auf die Carboxyle aufgestellt werden; jedenfalls dürfen die Gesetzmässigkeiten, welche Fichter an den einbasischen, ungesättigten Säuren nachwies, nicht auf die zweibasischen übertragen werden.

2. α-Acetotricarballylsäure wird durch Natriumamalgam reduziert zu γ-Methylparakon-α-Essigsäure.



3. γ-Methylparakon-α-Essigsäure zeigt die Eigenschaft einer echten Parakonsäure: sie titriert sich kalt als zweibasische und heiss als dreibasische Säure.

4. γ-Methylparakon-α-Essigsäure liefert mit Alkohol und Schwefelsäure den γ-Methylparakon-α-Essigsäurediäthylester.

5. γ-Methylparakon-α-Essigsäure lagert sich bei langsamer Destillation in Methyl-Äthyl-Malëinsäure um.

6. Die von Fittig beobachtete Umlagerung der substituierten Itakonsäuren in Atikonsäuren tritt auch bei der Äthylitakonsäure ein. Beim Kochen der Äthylitakonsäure mit Natronlauge geht sie zu ca. 15% in die entsprechende

Atikonsäure, die Propenylbernsteinsäure, über. Grosse Schwierigkeit bot die Reindarstellung der neuen Säure.

$$CH_3—CH=CH—\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}—CH_2—COOH$$

7. Für die Isolierung der reinen Propenylbernsteinsäure wurde eine Methode ausgearbeitet, welche auf folgenden zwei Löslichkeitsunterschieden beruht:

1. Äthylitakonsäure ist in Wasser schwerer löslich als Propenylbernsteinsäure und scheidet sich daraus beim Krystallisieren zuerst ab.
2. Das Calciumsalz der Propenylbernsteinsäure ist in heissem Wasser schwerer löslich als dasjenige der Äthylitakonsäure, so dass beim Eindampfen der Lösung des Salzgemisches zuerst das propenylbernsteinsaure Calcium ausfällt.

8. Propenylbernsteinsäure ist gegenüber den Isomeren charakterisiert durch ein Calciumsalz, welches ohne Krystallwasser krystallisiert.

9. Tabelle der Affinitätskonstanten der Säuren $C_7H_{10}O_4$.

Propenylbernsteinsäure	K = 0,00596
Äthylitakonsäure	K = 0,00356

10. Durch partielle Verseifung von Itakonsäurediäthylester entsteht die Itakon-β-Äthylestersäure.

$$CH_2=\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{\underset{|}{C}}—CH_2—COOH$$

11. Die flüssige β-Itakonestersäure geht schon beim Destillieren in die ihr isomere, feste β-Mesakonestersäure über. Dieser Vorgang ist vollkommen analog der Umlagerung der flüssigen Vinylessigsäure in feste Crotonsäure.

12. Tabelle der Affinitätskonstanten der Itakonestersäuren.

Itakon-α-Äthylestersäure	K = 0,00667
Itakon-β-Äthylestersäure	K = 0,01103

13. Bei den zweibasischen Säuren kommen für die Dissoziation beide Carboxyle in Betracht, und zwar ist die Dissoziation des endständigen Carboxyls grösser als die des mittelständigen.

Vita.

Ich, Hans Probst, wurde am 28. Mai 1883 in Basel geboren als Sohn des Nathanael Probst, Kaufmann von Basel, und dessen Ehefrau Maria, geb. Müller. Vom Frühjahr 1894 an besuchte ich das untere Gymnasium, bezog darauf die obere Realschule und erwarb mir daselbst im Oktober 1902 das Maturitätszeugnis. Ich entschloss mich zum Studium der Chemie an der Universität Basel, an der ich bis Sommersemester 1909 immatrikuliert war.

Seit Ende Sommersemester 1908 arbeitete ich als Privatassistent von Herrn Prof. Dr. Fichter.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren: F. Fichter, Ed. Hagenbach, H. Kreis, W. J. Müller, R. Nietzki, J. Piccard, H. Preiswerk, H. Rupe, C. Schmidt, H. Veillon.

Allen diesen verehrten Lehrern spreche ich meinen verbindlichsten Dank aus.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium I der Universität Basel ausgeführt.

Auch an dieser Stelle sei es mir gestattet, Herrn Prof. Dr. Fichter für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für den mir bei der Ausführung derselben in hohem Masse gewährten Beistand meine aufrichtige Dankbarkeit zu bezeugen.